

⑤ Int. Cl.

C 08 c 5/00
C 08 f 27/24
C 08 f 1/98
B 01 j 1/00

⑥ 日本分類

26(1) B 11
26(1) A 91
26(3) F 124
13(7) C 121

⑦ 日本国特許庁

特 許 公 報

⑧ 特許出願公告

昭49-17033

⑨ 公告 昭和49年(1974)4月26日

発明の数 1

(全5頁)

1

⑩ 天然ゴムまたは合成ゴムの水素添加方法

⑪ 特 願 昭45-51071
⑫ 出 願 昭45(1970)6月15日
⑬ 発 明 者 高松哲也
小平市小川東町2155の68
同 吉本敏雄
小平市小川東町2134
同 成宮恒昭
小平市小川東町2800の1
同 吉井弘
東村山市恩多町2の864の1
同 若松恒雄
小平市小川東町2800の1
同 福井三郎
広島市旭町1292の9
同 梶本彦久寿
広島県安芸郡安芸町温品1798
の11
同 江口一波
広島県安芸郡清野川町宮原722
の8
同 河相洋一
広島市庚午中2の3の11
同 稲葉尚功
広島市観音町1の27
⑭ 出 願 人 ブリヂストンタイヤ株式会社
東京都中央区京橋1の1の11
同 三菱重工業株式会社
東京都千代田区丸の内2の5の1
⑮ 代 理 人 弁理士 杉村曉秀 外1名

図面の簡単な説明

第1図は本発明に係る1例反応装置の縦断面図、
第2図は同横断面図である。

発明の詳細な説明

本発明は天然ゴムまたは合成ゴムの水素添加方

法に関するものである。

一般に従来の気液接触反応は気液界面の近傍においておこり、この傾向は反応系の粘性が高くなるにしたがつて著しく不均一な反応生成物を与える原因となることが知られている。したがって均一な反応生成物をうるためには高粘性液全体と反応性ガスとを可及的均一に接触せしめる工夫が特に必要となつてくる。しかるに高粘性液は低粘性液と異なり流動抵抗が大きいために、従来の例えば一軸駆動攪拌装置では次の挙動を示すことが知られている。すなわち高粘性液が反応器壁の大部分と接触している場合には壁面近傍の流動が極度に小さくなり、その結果攪拌翼部近傍のみが空回転することが多い。また高粘性液が反応器壁に接触していない場合には、高粘性液全体が攪拌翼部と同時に回転して混合攪拌にならないことが多い。これらの場合はいずれも大量のデッドスペースが生ずるために高粘性液全体と反応性ガスとが均一に混合攪拌することにはならない。このため局部的な気液接触反応が促進され反応熱の蓄積やそれによる局部的に溶剤蒸発が起る傾向を生じ均質な反応生成物を得ることが困難であつた。

本発明は上記の困難を克服するために考えられたもので、その目的とする所は水素ガスと接触する天然ゴムまたは合成ゴムの高粘性液表面を高速度で絶えず更新することにより高粘性液全体と反応性ガスとの可及的均一な接触反応を行なわせながら局部的な反応熱蓄積および溶剤蒸発を排除して得られた均一な反応生成物を連続的に反応器外に取り出し得るようにした気液接触反応方法及び装置を提供するにある。

すなわち本発明は高分子化合物を常圧での沸点が120℃以下の易揮発性溶剤に溶解させた5ボイズ以上の高粘性液と水素ガスとを横型反応器に連続的に供給して天然ゴムまたは合成ゴムの水素添加反応を行なうにあたり、横型反応器の長手方向に平行な2本の回転駆動軸をもうけ、該駆動軸

に複数個の円板状の回転体を互に接触することなく所定間隔を以て噛み合うように装着して互に逆方向に回転させ、反応器内壁と回転体の間隙に空間部を形成するように該高粘性液を回転体間に保持攪拌させ、気液界面を剪断混合により更新しながら気液接触反応を行ない、反応器内冷却壁表面で凝縮した溶剤を該高粘性液に再混合せしめながら、実質的に一定濃度の反応生成物を反応器より連続的に取り出すことを特徴とする。

本発明においては天然ゴムまたは合成ゴムの高粘性高分子溶液の溶剤として常圧での沸点が120℃以下で容易に揮発し易い揮発性溶剤（以下易揮発性溶剤と略称する）を使用して反応器内壁面を冷却することにより、その溶剤の蒸発潜熱およびその溶剤蒸気の反応器内冷却壁面での凝縮伝熱を利用して反応熱を除去し、反応温度を制御する。かかる操作において凝縮した溶剤は反応器内冷却壁面にそつて下降し反応器内底部に溜る。この反応器内底部に溜る溶剤は回転体間に保持された高粘性高分子溶液に再混合されない場合には反応の経過と共に溶液の濃度が増加して、均質な気液接触反応が期待されなくなる。

また一般に粘性が極端に異なる2液間の混合においては、2液間の界面において剪断力の伝達が困難なために混合に時間を要することが知られているので凝縮溶剤の滞留を防ぐ工夫が必要である。したがつて本発明の方法を効果的ならしめる装置として回転体と反応器内壁が最も接近する個所が反応器内最低部となるように、反応器内底部に凸形の上げ底を装着するようにしたものである。かかる上げ底の装着によつて凝縮した溶剤の巻き込みは完全となるので、凝縮した溶剤は高粘性液と再混合され反応の進行と共に溶液の濃度が変化することなく実質的に一定濃度に保ち乍ら排出される。さらに凝縮した溶剤の巻き込みと同時に反応気体の巻き込みも促進され気液接触効果を増加せしめることができる。

本発明の他の特徴の一つは高粘性高分子溶液の気液接触反応で、高粘性液を回転体間に保持攪拌する方法において、反応熱および攪拌熱の除去をさらに効果的ならしめる装置として、冷媒を循環することのできる中空部をもつ回転駆動軸を中空軸として、これに冷媒を通し内部よりも冷却出来るようにすることである。これによつて、冷却された該駆動軸からの伝熱のみでなく、該駆動軸に

装着した円板状回転体のフィン効果によつて伝熱面積が増大するために伝熱量が増加し反応器内の所定温度の保持を容易にし、従来困難とされていた高粘性高分子溶液の気液接触反応における反応熱および攪拌熱の除去の問題を解決することができる。

本発明の特徴の一つは、高分子溶液を回転体間に保持攪拌することにあるので、気液接触反応を行なわしめる溶液の粘度は5ボイズ以上の高粘性液である必要があり、5ボイズ未満の溶液では回転体間に十分に溶液を保持することが困難であるので、本発明の反応溶液としては好ましくない。

回転体間に保持された高粘性溶液を混合むらを生ずることなく攪拌し、気体を巻き込ませるためには回転体は非接触状態で互に噛み合った状態で互に逆方向に回転する必要があり、したがつて複数本の回転駆動軸が必要であるが、3本以上の回転駆動軸を有する構造は装置を複雑化するのみで気液接触効果は大幅に増加しないので、本発明では好ましくない。

回転体の形状は如く円板状、孔明き円板状、スノコ状、車輪状、歯車状等の気液混合に便宜な形状とするのが望ましい。

本発明の特徴の一つは、溶剤の凝縮伝熱を反応熱除去に利用することにあるので好ましくは反応温度附近に常圧の沸点を持つ高い蒸気圧の溶剤を使用することが好ましい。従つて難溶性反応気体を使用する場合には加圧した状態で筒体内に反応液を供給しなければならない。

本発明の方法により気液接触反応を行なわせる高分子化合物としてはポリブタジエン、ポリイソブレン、エチレン-プロピレン共重合体、ブタジエン-スチレン共重合体、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、イソブチレン-イソブレン共重合体、ポリクロロブレンおよびポリアクリルゴムの如き合成ゴム、ヘパおよびグタペルチヤの如き天然ゴムがある。

本発明の方法で使用される常圧での沸点が120℃以下の溶剤としてはブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、ベンゼン、トルエン、シクロヘキサン、クロロエタン、エーテル、アセトン、クロロホルム、メタノール、四塩化炭素、エタノール、アリルアミン、ジオキサン、プロピルアセテートおよび水の如き溶剤を使用するが、例えば溶剤の常圧

5

での沸点が120℃を超える場合には、120℃以下の易揮発性の溶剤をさらに添加し混合溶剤とすることによつて本発明の方法における溶剤の目的を達することも可能である。

本発明の方法を適用する最も好ましい例として、例えばスチレン-ブタジエンゴムの如き合成ゴムをヘキサンの如き炭化水素溶剤に溶かした溶液とし、該溶液に可溶性水素添加触媒を用い加圧水素にて水素添加して水素添加スチレン-ブタジエンゴムを得る如き気液接触反応があげられる。

本発明の方法を実施する装置の一例を以下図面について説明する。図中1は冷媒体を内部に循環させるための中空部をもつた一對の回転駆動軸、2はこれに互に接触する所定間隔をおいて噛み合うように装着した複数の円盤状回転体、3は前記回転体を内部におさめた筒体、4はその側壁、5は冷却空隙を介して筒体3を包囲した冷却ジャケットで、筒体3の外周壁面を外部より冷却できるよう構成する。6は筒体3に設けた高粘性高分子溶液の供給口、7は筒体下面に設けた排出口、8は筒体3に設けた気体供給口、9は未反応ガス出口、10、11、12、13はジャケット5に通ず冷媒体の出入口、14、15は筒体の側壁4に取付けられ、回転駆動軸1の両端を支持する軸受、16は回転駆動軸1の中空部に冷媒を通ずるためのロータリージョイントを示す。本発明においては筒体3の底部に上げ底17を設け、これを回転体2の外周に近接して突出せしめ、反応器内冷却壁面にそつて下降する溶剤の巻き込みを回転体2の回転に伴い完全にするように構成する。18は排出口7の近傍に設けた掻取板である。

高粘性高分子溶液は必要に応じ予め反応促進のための触媒を添加して、供給口6より筒体3内に供給する。高分子溶液の添加方法としては別途に触媒供給口を設け高粘性液とは別に筒体内に触媒を供給してもよい。

本発明で使用する装置の作用につき述べると、筒体内に供給された高分子化合物を含む高粘性液は回転駆動軸1に取付けられた回転体2に随半して第2図矢印A及びBあるいはA'およびB'の如く互に反対方向に回転する回転体2の間及びその近傍に一点鎖線Oで例示する様な状態に保持され、排出口7の方向に攪拌移送される。気体供給口より適当な圧力条件下に加圧供給された反応気

6

体は筒体内中空部を貫通し互に接触することなく間隔をおいて噛み合つて逆回転する回転体2によつて保持され、かつ剪断混合により表面更新されている高粘性液と接触し吸収反応する。反応の進行に伴い、未反応ガスおよび高分子溶液中にふくまれた気体状の不純物が筒体内に不必要に集積滞留するときは、未反応ガスをその排出口9より外部に排出する。筒体3を包囲するジャケット5には反応の進行に応じ冷媒を冷媒出入口10、11、12、13等を通じて送給し、筒体3の外壁を冷却し、反応熱の蓄積を排除し乍ら反応を進行させる。

本発明によると反応ガスと接触する高粘性液表面は、回転する回転体による剪断によつて絶えず表面更新が行なわれ、その結果気液接触反応が迅速かつ均一に行なわれる。

高粘性液の出口7の方向への移送は回転駆動軸1を出口方向に傾斜させて高粘性液の自重により軸方向に送液するか、回転軸1に対し回転円盤を傾斜させて取付けて実質上ねじ送りと同じ役目を果たせるか、回転体の一部をスクリー状に変形するか、或いは筒体底部に装着した上げ底17に送り溝を附して高粘性液の回転運動を軸流に変換することにより軸方向に高粘性液を送ることができる。

排出口7の方向に送られた高粘性液は筒体3に固定された掻取板18により出口7附近で掻取るか、回転体の最終端を出口附近として出口7より溢流させるようにすることにより、高粘性液を排出することができる。なお出口7には高粘性液の粘度に応じてスクリーウ排出等の手段により処理液の停滞をなくすようにすることも効果がある。

以下本発明を実施例について更に詳細に説明する。

実施例

第1図および第2図に示した装置を使用して、スチレン-ブタジエンゴム15重量%のヘキサン溶液(スチレン含量25重量%、60℃での見掛粘度40ポイズ)の水素化反応を行なつた。

回転体には円板に直径30mmの開口を4ヶ所施した直径200mmの円板を使用した。回転体を駆動軸に50mm間隔で1軸当り19枚装着し、これを2軸交叉させて回転部材とした。回転体間に保持されて反応に寄与する高粘性液の有効滞留容積は約3.2ℓであつた。この滞留量は高粘性液の物性

7

により多少の変化が認められた。

上記スチレン-ブタジエンゴム溶液に可溶性のニッケル系触媒をあらかじめ添加し、均一な溶液とし、反応器内に連続的に供給した。筒体内の水素圧を20 kg/cm²とし、ジャケットおよび回転駆動軸に熱媒体として65℃以下の冷却水を流通させ、回転体の回転速度を60 r.p.m.にした場合、反応温度を68±3℃の範囲に調節することができた。スチレン-ブタジエンゴムのベンゼン核部を除いた全二重結合に対する水添反応率と平均滞留時間の一例は次の通りである。

平均滞留時間(分)	20	30	40	50
反 応 率(%)	65	74	81	82

回転体の回転速度を40 r.p.m.および80 r.p.m.に変えたが、反応速度は殆んど影響がなかった。

⑦特許請求の範囲

- 天然ゴムまたは合成ゴムを常圧での沸点が120℃以下の易揮発性溶剤に溶解させた5ポイ

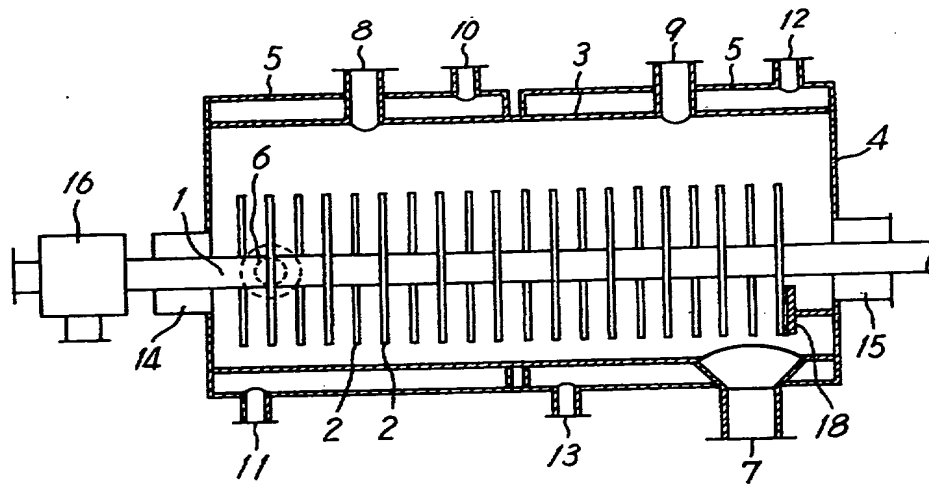
8

ズ以上の高粘性液と水素ガスとを横型反応器に連続的に供給して天然ゴムまたは合成ゴムの水素添加反応を行なうにあたり、横型反応器の長手方向に平行な2本の回転駆動軸をもうけ、該駆動軸に複数の円板状の回転体を互に接触することなく所定間隔を以て噛み合うように装着して互に逆方向に回転させ、反応器内壁と回転体の間隙に空間部を形成するように該高粘性液を回転体間に保持攪拌させ、気液界面を剪断混合により更新しながら気液接触反応を行ない、反応器内冷却壁表面で凝縮した溶剤を該高粘性液に再混合せしめながら、実質的に一定濃度の反応生成物を反応器より連続的に取り出すことを特徴とする天然ゴムまたは合成ゴムの水素添加反応方法。

⑧引用文献

- 特 公 昭35-17662

第1図



第2図

